

[Handwritten signature]

10/517588



REC'D 14 JUL 2003	
WIPO	PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 102 26 183.0

Anmeldetag: 12. Juni 2002

Anmelder/Inhaber: Basell Polyolefine GmbH,
Wesseling/DE

Bezeichnung: Weiche Propylencopolymerisat-Zusammensetzungen
mit hoher Transparenz

IPC: C 08 F, C 08 J, C 08 L

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 06. Februar 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
im Auftrag

[Handwritten signature]

AGUT:19

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

Weiche Propylencopolymerisat-Zusammensetzungen mit hoher Transparenz

Beschreibung

5 Die Erfindung betrifft Propylencopolymerisat-Zusammensetzungen, ein Verfahren zur Herstellung der Propylencopolymerisat-Zusammensetzungen, die Verwendung der erfindungsgemäßen Propylencopolymerisat-Zusammensetzungen zur Herstellung von Fasern, Folien oder Formkörpern sowie Fasern, Folien oder Formkörper enthaltend die erfindungsgemäßen Propylencopolymerisat-Zusammensetzungen.

10

Polymerisate des Propylens können zu Formkörpern verarbeitet werden, die vorteilhafte mechanische Eigenschaften aufweisen, vor allem eine große Härte, Steifigkeit sowie Formbeständigkeit. Gebrauchsgegenstände aus Propylenpolymerisaten finden in weiten Bereichen Anwendung, z. B. als Kunststoffgefäße, als Haushalts- oder Büroartikel, Spielzeug oder Laborbedarf. Für viele An-

15 wendungen sind die im Stand der Technik bekannten Produkte jedoch nicht befriedigend, da häufig auch eine Kombination von geringer Steifigkeit mit einer guten Transparenz erwünscht ist.

20

Es ist bekannt, dass mit Hilfe von Ziegler-Natta-Katalysatorsystemen in einer mehrstufig geführten Polymerisationsreaktion mehrphasige Propylencopolymerisate mit guter Schlagzähigkeit und abnehmender Steifigkeit herstellbar sind. Durch den Einbau von Ethylen-Propylen-Copolymerisaten mit hohem Ethylenanteil in eine Polymermatrix wird das mehrphasige Propylencopolymerisate jedoch trübe. Es kommt durch eine mangelnde Mischbarkeit der Weichphase mit der Polymermatrix zu einer Separation der Phasen und somit zu der Trübung und zu schlechten Transparenzwerten des heterophasigen Copolymerisats. Weiterhin ist der durch konventionelle Ziegler-

25 Natta-Katalysatoren hergestellte Ethylen-Propylen-Kautschuk auch sehr inhomogen zusammengesetzt.

30

Weiterhin ist es auch bekannt, mit Metallocen-Katalysatorsystemen mehrphasig aufgebaute Copolymerisate des Propylens herzustellen.

35

In den Patentschriften WO 94/28042 und EP-A 1 002 814 werden mehrphasige Copolymerisate des Propylens offenbart. Allerdings werden keine Propylencopolymerisat-Zusammensetzungen mit einer Propylencopolymerisatmatrix beschrieben.

40

Die WO 01/48034 betrifft Metallocenverbindungen, mit denen es gelingt, unter technisch relevanten Polymerisationsbedingungen Propylencopolymere mit hoher Molmasse und einer hohen Ethylen-Einbaurate zu erhalten. Dadurch werden mehrphasige Propylencopolymerisate zugänglich, die ein hohes Steifigkeits-/Schlagzähigkeitsniveau aufweisen. Es werden jedoch keine weichen Propylencopolymerisat-Zusammensetzungen mit hoher Transparenz beschrieben.

Der vorliegenden Erfindung lag dementsprechend die Aufgabe zugrunde, die vorgenannten Nachteile des Standes der Technik zu überwinden und Propylencopolymerisat-Zusammensetzungen zur Verfügung zu stellen, die sich durch eine Kombination von niedriger Steifigkeit bei gleichzeitig guter Transparenz auszeichnen. Darüber hinaus sollten sie einen geringen n-hexanlöslichen Anteil, hohe Schlagzähigkeit, insbesondere bei tiefen Temperaturen, ein gutes Weißbruchverhalten sowie ein Propylenpolymerisaten entsprechendes Schrumpfverhalten besitzen.

Demgemäß wurden Propylencopolymerisat-Zusammensetzungen, enthaltend

- A) ein Propylencopolymerisat mit von 1 bis 20 Gew.-% von Propylen verschiedenen Olefinen und
- B) mindestens ein Propylencopolymerisat mit 5 bis 98 Gew.-% von Propylen verschiedenen Olefinen,

wobei die Propylencopolymerisat-Zusammensetzung durch eine zwei- oder mehrstufige Polymerisation mit einem Katalysatorsystem auf Basis von Metallocenverbindungen erhältlich ist, gefunden.

Weiterhin wurden ein Verfahren zur Herstellung von Propylencopolymerisat-Zusammensetzungen, die Verwendung der Propylencopolymerisat-Zusammensetzungen zur Herstellung von Fasern, Folien oder Formkörpern, sowie Fasern, Folien oder Formkörper, welche erfindungsgemäße Propylencopolymerisat-Zusammensetzungen, vorzugsweise als wesentliche Komponente, enthalten gefunden.

Das in der erfindungsgemäßen Propylencopolymerisat-Zusammensetzungen enthaltene Propylencopolymerisat A und das als Komponente B enthaltende Propylencopolymerisat liegen bevorzugt phasensepariert vor. Propylencopolymerisat-Zusammensetzungen mit einem solchen Aufbau werden auch als mehrphasigen Propylencopolymerisate, heterophasigen Propylencopolymerisate oder als Propylen-Blockcopolymerisate bezeichnet.

Üblicherweise bildet in den erfindungsgemäßen mehrphasigen Propylencopolymerisat-Zusammensetzungen das Propylencopolymerisat A eine räumlich zusammenhängende Phase aus, in die Phase des Propylencopolymerisats B eingelagert ist. Eine solche zusammenhängende Phase, in die eine oder mehrere andere Phasen verteilt sind, wird häufig als Matrix bezeichnet. Üblicherweise besitzt die Matrix auch den größeren Gewichtsanteil an der Polymerzusammensetzung.

In den erfindungsgemäßen mehrphasigen Propylencopolymerisat-Zusammensetzungen ist das Propylencopolymerisat B in der Regel dispers in der Matrix verteilt. Weiterhin beträgt der Durchmesser der dann isoliert vorliegenden Bereiche des Propylencopolymerisats B üblicherweise von 100 nm bis 1000 nm. Bevorzugt ist eine Geometrie mit einer Länge im Bereich von 100 nm bis 1000 nm und einer Dicke im Bereich von 100 bis 300 nm. Die Bestimmung der Geometrie der einzelnen Phasen der Propylencopolymerisat-Zusammensetzungen kann beispielsweise durch Auswertung kontrastierter transmissionselektronenmikroskopischer Aufnahmen (TEM-Aufnahmen) erfolgen.

Zur Herstellung der in den erfindungsgemäß Propylencopolymerisat-Zusammensetzungen enthaltenen Propylenpolymerisate kommt als Monomer neben Propylen mindestens ein weiteres Olefin zum Einsatz. Als Comonomer der Propylencopolymerisate A und B sind hierbei alle von Propylen verschiedenen Olefine, insbesondere α -Olefine, d.h. Kohlenwasserstoffen mit endständigen Doppelbindungen, denkbar. Bevorzugte α -Olefine sind lineare oder verzweigte von Propylen verschiedene C_2 - C_{20} -1-Alkene, insbesondere lineare C_2 - C_{10} -1-Alkene oder verzweigte C_2 - C_{10} -1-Alkene wie 4-Methyl-1-penten, konjugierte und nicht konjugierte Diene wie 1,3-Butadien, 1,4-Hexadien oder 1,7-Octadien oder vinylaromatische Verbindungen wie Styrol oder substituiertes Styrol. Geeignete Olefine sind auch solche, bei denen die Doppelbindung Teil einer cyclischen Struktur ist, die ein oder mehrere Ringsysteme aufweisen kann. Beispiele hierfür sind Cyclopenten, Norbornen, Tetracyclododecen oder Methylnorbornen oder Diene wie 5-Ethyliden-2-norbornen, Norbornadien oder Ethylnorbornadien. Es können auch Gemische aus zwei oder mehreren Olefinen mit Propylen copolymerisiert werden. Besonders bevorzugte Olefine sind Ethylen und lineare C_4 - C_{10} -1-Alkene wie 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Hepten, 1-Octen, 1-Decen und insbesondere Ethylen und/oder 1-Buten. Zur Herstellung der Propylencopolymerisate A und B können auch unterschiedliche Comonomere oder Comonomergemische zum Einsatz kommen.

Das in den erfindungsgemäßen Propylencopolymerisat-Zusammensetzungen enthaltene Propylencopolymerisat A ist ein Propylencopolymerisat mit 1 bis 20 Gew.-% von Propylen verschiedenen Olefinen. Bevorzugte Propylencopolymerisate enthalten von 2 bis 10 Gew.-%, insbesondere von 2,5 bis 5 Gew.-% von Propylen verschiedene Olefine. Als Comonomer kommen hierbei bevorzugt Ethylen oder lineare C_4 - C_{10} -1-Alkene oder deren Mischungen und insbesondere Ethylen und/oder 1-Buten zum Einsatz.

Als Komponente B enthalten die erfindungsgemäßen Propylencopolymerisat-Zusammensetzungen mindestens ein Propylencopolymerisat mit 5 bis 98 Gew.-% von Propylen verschiedenen Olefinen. Es ist auch möglich, daß als Komponente B zwei oder mehrere, voneinander verschiedene Propylencopolymerisate enthalten sind, wobei sich diese sowohl in Bezug auf den einpolymerisierten Gehalt als auch durch die Art des oder der von Propylen verschiedenen Olefine unterscheiden können. Bevorzugte Comonomere sind Ethylen oder lineare C_4 - C_{10} -1-Alkene

oder deren Mischungen und insbesondere Ethylen und/oder 1-Buten. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform kommen zusätzlich noch mindestens zwei Doppelbindungen enthaltende Monomere wie 1,7-Octadien oder 1,9-Decadien zum Einsatz. Der Gehalt der von Propylen verschiedenen Olefine in den Propylencopolymerisaten beträgt in der Regel von 7 bis 50 Gew.-%, bevorzugt von 10 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt von 12 bis 20 Gew.-% und insbesondere von 14 Gew.-% bis 17 Gew.-% bezogen auf das Propylencopolymerisat B.

Das Gewichtsverhältnis von Propylencopolymerisat A zu Propylencopolymerisat B kann variieren. Bevorzugt beträgt es von 90 : 10 bis 80 : 20, besonders bevorzugt von 80 : 20 bis 50 : 50 und ganz besonders bevorzugt von 70 : 30 bis 60 : 40, wobei unter Propylencopolymerisat B alle die Komponente B bildenden Propylencopolymerisate verstanden werden sollen.

Der n-hexanlösliche Anteil der erfindungsgemäßen Propylencopolymerisat-Zusammensetzungen beträgt bevorzugt $\leq 2,6$ Gew.-%, besonders bevorzugt $\leq 1,8$ Gew.-% und insbesondere $\leq 1,0$ Gew.-%. Gemäß der vorliegenden Erfindung erfolgt die Bestimmung des n-hexanlöslichen Anteils nach einer modifizierten FDA-Methode durch Extraktion von etwa 2,5 g Material mit 1 Liter n-Hexan bei 50°C. Als Probe wird gemäß der FDA-Methode eine Breitschlitzfolie eingesetzt. Mit den erfindungsgemäßen Propylencopolymerisat-Zusammensetzungen gelangt man jedoch auch mit Proben aus Granulat oder einem Granulat, das auf mittlere Partikeldurchmesser von beispielsweise 100 µm gemahlen ist, zu den gleichen Werten für den n-hexanlöslichen Anteil.

Die erfindungsgemäßen Propylencopolymerisat-Zusammensetzungen weisen weiterhin bevorzugt einen Haze-Wert, bezogen auf eine Schichtdicke der Propylencopolymerisat-Zusammensetzung von 1 mm, von ≤ 30 %, weiterhin bevorzugt ≤ 20 %, besonders bevorzugt ≤ 15 % und ganz besonders bevorzugt kleiner als 10 % auf. Der Haze-Wert ist ein Maß für die Trübung des Materials und ist somit eine Größe, die die Transparenz der Propylencopolymerisat-Zusammensetzungen charakterisiert. Je niedriger der Haze-Wert ist, um so höher ist die Transparenz. Weiterhin ist der Haze-Wert auch von der Schichtdicke abhängig. Je dünner die Schicht ist, desto niedriger ist der Haze-Wert. Die Messung des Haze-Werts erfolgt in der Regel entsprechend der Norm ASTM D 1003, wobei unterschiedliche Probekörper verwendet werden können. Erfindungsgemäß werden die Propylencopolymerisat-Zusammensetzungen über den Haze-Wert spritzgegossener Probekörper mit einer Schichtdicke von 1 mm charakterisiert.

Die erfindungsgemäßen Propylencopolymerisat-Zusammensetzungen zeichnen sich durch eine geringe Steifigkeit, d.h. eine hohe Weichheit aus. Bevorzugte erfindungsgemäßen Propylencopolymerisat-Zusammensetzungen haben einen Zug-E-Modul, bestimmt nach ISO 527-2:1993 im Zugversuch, im Bereich von 100 bis 1500 MPa, bevorzugt von 150 MPa bis 800 MPa und insbesondere im Bereich von 200 MPa bis 500 MPa, besonders bevorzugt im Bereich von 200 MPa bis 500 MPa.

Propylenpolymerisate sind bei Raumtemperatur zähe Werkstoffe, d.h. es treten bei mechanischen Beanspruchungen erst plastische Verformungen auf, bevor das Material bricht. Bei abgesenkten Temperaturen brechen Propylenpolymerisate jedoch spröde, d.h. der Bruch erfolgt quasi-verformungslos oder mit großer Ausbreitungsgeschwindigkeit. Eine Größe, die beschreibt bei welcher Temperatur sich das Verformungsverhalten von zäh zu spröde verändert, ist die "spröd/zäh-Übergangstemperatur".

Die erfindungsgemäßen Propylencopolymerisat-Zusammensetzungen enthalten in der Regel als Matrix das Propylencopolymerisat A und darin dispers verteilt das Propylencopolymerisat B, das üblicherweise, verglichen mit der Matrix, eine geringere Steifigkeit aufweist und als Zähmodifizier wirkt. Durch einen solchen Zähmodifizier wird nicht nur die Zähigkeit bei höheren Temperaturen vergrößert, sondern es tritt auch eine Erniedrigung der spröd/zäh-Übergangstemperatur auf. Erfindungsgemäß wird die spröd/zäh-Übergangstemperatur anhand von Durchstoßversuchen gemäß ISO 6603-2 ermittelt, bei denen in kontinuierlichen Schritten die Temperatur abgesenkt wird. Anhand der bei den Durchstoßversuchen aufgenommenen Kraft-/Wegdiagramme lassen sich Rückschlüsse auf das Verformungsverhalten der Probekörper bei der jeweiligen Temperatur ziehen und so die spröd/zäh-Übergangstemperatur ermitteln. Zur erfindungsgemäßen Charakterisierung wird hierbei die Temperatur in Schritten von jeweils 2°C abgesenkt und als spröd/zäh-Übergangstemperatur die Temperatur definiert, bei der die Gesamtverformung um mindestens 25 % unter der Gesamtverformung des Mittelwerts der vorhergehenden 5 Meßpunkte liegt, wobei die Gesamtverformung den Weg darstellt, den der Stoßkörper zurückgelegt hat, wenn die Kraft nach Überschreiten der Maximalkraft auf 3% dieser Maximalkraft abgefallen ist. Bei Proben ohne scharfen Übergang, bei denen keiner der Meßpunkte das genannte Kriterium erfüllt, wird die Gesamtverformung bei 23°C als Referenzwert herangezogen und die spröd/zäh-Übergangstemperatur ist die Temperatur, bei der die Gesamtverformung um mindestens 25 % unter der Gesamtverformung bei 23°C liegt. Bevorzugte erfindungsgemäße Propylencopolymerisat-Zusammensetzungen haben eine spröd/zäh-Übergangstemperatur $\leq -15^{\circ}\text{C}$, bevorzugt $\leq -18^{\circ}\text{C}$ und besonders bevorzugt $\leq -20^{\circ}\text{C}$. Ganz besonders bevorzugt sind spröd/zäh-Übergangstemperaturen $\leq -22^{\circ}\text{C}$ und insbesondere $\leq -26^{\circ}\text{C}$.

Die erfindungsgemäßen Propylencopolymerisat-Zusammensetzungen weisen weiterhin üblicherweise ein gutes Weißbruchverhalten auf. Unter Weißbruch versteht man das Auftreten von weißlichen Verfärbungen im belasteten Bereich bei mechanischen Belastungen des Polymerisats. Im allgemeinen geht man davon aus, daß die Weißverfärbung dadurch hervorgerufen wird, daß bei der mechanischen Belastung kleine Hohlräume im Polymerisat entstehen. Ein gutes Weißbruchverhalten bedeutet, daß bei mechanischer Beanspruchung keine oder nur sehr kleine Bereiche mit einer weißlichen Verfärbung auftreten.

Eine Methode das Weißbruchverhalten zu quantifizieren besteht darin, definierte Probekörper einer definierten Stoßbeanspruchung auszusetzen und dann die Größe der entstehenden weißen Flecken auszumessen. Dementsprechend läßt man bei der sogenannten Kalottenmethode einen Fallbolzen mit Hilfe einer Fallbolzenapparatur nach DIN 53443 Teil 1 auf einen Probekörper fallen. Hierbei wird ein Fallbolzen mit einer Masse von 250 g und einem Stoßkörper von 5 mm Durchmesser verwendet. Der Kalottenradius beträgt 25 mm und die Fallhöhe 50 cm. Als Probekörper werden spritzgegossene Rundscheiben mit einem Durchmesser von 60 mm und einer Dicke von 2 mm verwendet, wobei jeder Probekörper nur jeweils einem Stoßversuch unterworfen wird. Der Weißbruch wird als Durchmesser der sichtbaren Weißbruchmarkierung in mm angegeben, wobei es sich um den Mittelwert von jeweils 5 Probekörpern handelt und die einzelnen Werte auf der dem Stoß abgewandten Seite der Rundscheibe als Mittelwert aus den beiden Werten in Fließrichtung bei Spritzen und senkrecht dazu bestimmt werden.

Die erfindungsgemäßen Propylencopolymerisat-Zusammensetzungen weisen in der Regel bei 23°C, bestimmt mit der Kalottenmethode, keinen oder einen nur sehr geringen Weißbruch auf. Für bevorzugte Propylencopolymerisat-Zusammensetzungen wird mit der Kalottenmethode bei 23°C ein Wert von 0 bis 8 mm, bevorzugt von 0 bis 5 mm und insbesondere von 0 bis 2,5 mm ermittelt. Ganz besonders bevorzugte Propylencopolymerisat-Zusammensetzungen zeigen mit der Kalottenmethode bei 23°C gar keinen Weißbruch.

Die erfindungsgemäßen Propylencopolymerisat-Zusammensetzungen enthalten in der Regel übliche, dem Fachmann bekannte Additive wie Stabilisatoren, Gleit- und Entformungsmittel, Füllstoffe, Nukleierungsmittel, Antistatika, Weichmacher, Farbstoffe, Pigmente oder Flammenschutzmittel in üblichen Mengen. In der Regel werden diese bei der Granulierung des bei der Polymerisation pulverförmig anfallenden Produkts eingearbeitet.

Übliche Stabilisatoren sind Antioxidantien wie sterisch gehinderte Phenole, Verarbeitungsstabilisatoren wie Phosphite oder Phosphonite, Säurefänger wie Calcium- oder Zinkstearat oder Dihydrodrotalcit, sterisch gehinderte Amine oder auch UV-Stabilisatoren. Im allgemeinen enthalten die erfindungsgemäßen Propylencopolymerisat-Zusammensetzungen einen oder mehrere der Stabilisatoren in Mengen bis zu 2 Gew.-%.

Geegnete Gleit- und Entformungsmittel sind beispielsweise Fettsäuren, Calcium- oder Zinksalze der Fettsäuren, Fettsäureamide oder niedermolekulare Polyolefinwachse, die üblicherweise in Konzentrationen bis 2 Gew.-% eingesetzt werden.

Als Füllstoffe kommen z.B. Talkum, Kreide oder Glasfasern in Betracht, wobei üblicherweise Mengen bis 50 Gew.-% verwendet werden können.

Geeignete Nukleierungsmittel sind beispielsweise anorganische Zusatzstoffe wie Talkum, Kieselsäure oder Kaolin, Salze von Mono- oder Polycarbonsäuren wie Natriumbenzoat oder Aluminium-tert.-butylbenzoat, Dibenzylidensorbitol oder dessen C₁-C₈-alkylsubstituierte Derivate wie Methyl-, Ethyl- oder Dimethyldibenzylidensorbitol oder Salze von Diestern der Phosphorsäure wie Natrium-2,2'-methylenbis (4,6,-di-tert.-butylphenyl)phosphat. Der Gehalt der Propylencopolymerisat-Zusammensetzung an Nukleierungsmitteln beträgt in der Regel bis 5 Gew.-%.

Solche Additive sind in der Regel handelsüblich und werden beispielsweise in Gächter/Müller, Plastics Additives Handbook, 4th Edition, Hansa Publishers, Munich, 1993 beschrieben.

In einer bevorzugten Ausführung enthalten die erfindungsgemäßen Propylencopolymerisat-Zusammensetzungen von 0,1 bis 1 Gew.-%, bevorzugt von 0,15 bis 0,25 Gew.-% eines Nukleierungsmittels, insbesondere Dibenzylidensorbitol oder eines Dibenzylidensorbitolderivats und besonders bevorzugt Dimethyldibenzylidensorbitol.

Die Eigenschaften der erfindungsgemäßen Propylencopolymerisat-Zusammensetzungen werden durch die Glasübergangstemperatur der Propylencopolymerisate B wesentlich bestimmt. Eine Möglichkeit die Glasübergangstemperatur der in den Propylencopolymerisat-Zusammensetzungen enthaltenen Propylencopolymerisate B zu bestimmen ist die Untersuchung der Propylencopolymerisat-Zusammensetzungen mittels DMTA (Dynamisch-mechanisch-thermische Analyse), bei der unter Einfluß einer sinusförmig oszillierenden Kraft die Deformation einer Probe in Abhängigkeit der Temperatur gemessen wird. Dabei wird sowohl die Amplitude als auch die Phasenverschiebung der Deformation gegenüber der angelegten Kraft bestimmt. Bevorzugte Propylencopolymerisat-Zusammensetzungen weisen Glasübergangstemperaturen der Propylencopolymerisate B im Bereich von -20°C bis -40°C, bevorzugt von -25 °C bis -38 °C, besonders bevorzugt von -28°C bis -35°C und ganz besonders bevorzugt von -31°C bis -34°C auf.

Die Glasübergangstemperatur der Propylencopolymerisate B ist im wesentlichen durch deren Zusammensetzung und hierbei vor allem durch den Anteil an neben Propylen einpolymerisierten Comonomeren gegeben. Die Glasübergangstemperatur der Propylencopolymerisate B kann also durch die Art der bei der Polymerisation der Propylencopolymerisate B eingesetzten Monomere und durch deren Verhältnis gesteuert werden. Beispielsweise korreliert bei den erfindungsgemäßen Propylencopolymerisat-Zusammensetzungen bei Verwendung von Propylen-Ethylen-Copolymerisaten als Propylencopolymerisat B ein Ethylen-Gehalt von 16 Gew.-% mit einer Glasübergangstemperatur von -33 °C bis -35 °C.

Die Zusammensetzung der in den erfindungsgemäßen Propylencopolymerisat-Zusammensetzungen enthaltenen Propylencopolymerisate B ist bevorzugt gleichmäßig. Damit unterscheiden sie sich von herkömmlichen heterophasigen Propylencopolymerisaten, die mit Ziegler-Natta-

Katalysatoren polymerisiert werden, da es bei Verwendung von Ziegler-Natta-Katalysatoren schon bei niedrigen Comonomer-Konzentrationen und unabhängig vom Polymerisationsverfahren zu einem blockweisem Einbau des Comonomers in das Propylen-Copolymerisat kommt. Der Begriff "blockartig" eingebaut wird in dem Sinne verwendet, daß 2 oder mehrere Comonomereinheiten unmittelbar aufeinander folgen. Der gleichmäßige Aufbau der Propylencopolymerisate B bewirkt auch, daß die Propylencopolymerisate A und B besser miteinander verträglich werden.

Bei bevorzugten, aus Propylen und Ethylen erhaltenen Propylencopolymerisat-Zusammensetzungen kann durch ^{13}C -NMR-Spektroskopie der Aufbau der Propylen-Ethylen-Copolymerisate B ermittelt werden. Die Auswertung ist Stand der Technik und kann vom Fachmann z. B. gemäß H. N. Cheng, *Macromolecules* 17 (1984), S. 1950 - 1955 oder L. Abiset al., *Makromol. Chemie* 187 (1986), S. 1877 - 1886 durchgeführt werden. Die Struktur kann dann durch die Anteile an "PE_x" und an "PEP" beschrieben werden, wobei PE_x die Propylen-Ethylen-Einheiten mit ≥ 2 aneinandergereihten Ethyleneinheiten und PEP die Propylen-Ethylen-Einheiten mit einer isolierten Ethylen-Einheit zwischen zwei Propylen-Einheiten bezeichnet. Bevorzugte aus Propylen und Ethylen erhaltenen Propylencopolymerisat-Zusammensetzungen weisen ein Verhältnis PEP/PE_x im Bereich von 0,75 bis ≥ 1 , bevorzugt im Bereich von 0,85 bis $\geq 1,4$ und besonders bevorzugt im Bereich von 0,85 bis 1,2 und insbesondere im Bereich von 0,9 bis 1,1 auf.

Die Eigenschaften der erfindungsgemäßen Propylencopolymerisat-Zusammensetzungen werden weiterhin durch das Viskositätsverhältnis des Propylencopolymerisats B und des Propylencopolymerisats A, d.h. das Verhältnis der Molmasse der dispergierten Phase zur Molmasse der Matrix, bestimmt. Insbesondere wird hierdurch die Transparenz beeinflusst.

Zur Bestimmung des Viskositätsverhältnisses können die Propylencopolymerisat-Zusammensetzungen mittels TREF-Fraktionierung (Temperature Rising Elution Fractionation) aufgetrennt werden. Als Propylencopolymerisat B erhält man dann die vereinigten Fraktionen, welche bei Temperaturen bis einschließlich 70°C in Xylol eluiert werden. Das Propylencopolymerisat A erhält man aus den vereinigten Fraktionen, welche bei Temperaturen oberhalb 70°C in Xylol eluiert werden. Bei höheren Comonomergehalten der Propylencopolymerisate A bereitet eine saubere TREF-Fraktionierung jedoch Schwierigkeiten, da mit zunehmendem Comonomergehalt die Elutionstemperatur des Propylencopolymerisats A unter 70°C sinkt. Eine Möglichkeit, Informationen über die einzelnen Komponenten zu erhalten besteht dann darin, die Untersuchung des Propylencopolymerisats A mit dem Polymerisat durchzuführen, das direkt nach der ersten Polymerisationsstufe dem Reaktor entnommen wurden. Das Propylencopolymerisat B kann aus dem Produkt eines gesonderten Versuchslaufes abgetrennt werden, bei dem eine identische Polymerisation wie bei der zu untersuchenden Propylencopolymerisat-Zusammensetzung durchgeführt wurde, bei der jedoch in der ersten Polymerisationsstufe kein Comonomer zugegeben, d.h. ein Propylenhomopolymerisat hergestellt wurde. Mit den so erhaltenen Komponenten wird die Scherviskosität

der Polymerisate bestimmt. Die Bestimmung erfolgt üblicherweise in Anlehnung an ISO 6721-10 mit einem Rotationsviskosimeter mit Platte/Platte Geometrie, Durchm. 25 mm, Amplitude 0,05-0,5, Vorheizzeit 10 - 12 min bei einer Temperatur von 200 bis 230°C. Das Verhältnis der Scherviskosität von Propylencopolymerisat B zu Propylencopolymerisat A wird dann bei einer Scherrate von 100s⁻¹ angegeben.

Bei bevorzugten Propylencopolymerisat-Zusammensetzungen liegt das Verhältnis der Scherviskosität von Propylencopolymerisat B zu Propylencopolymerisat A bei einer Scherrate von 100s⁻¹ im Bereich von 0,3 bis 2,5, bevorzugt von 0,5 bis 2 und besonders bevorzugt im Bereich von 0,7 bis 1,75.

Die erfindungsgemäßen Propylencopolymerisat-Zusammensetzungen weisen bevorzugt eine enge Molmassenverteilung M_w/M_n auf. Die Molmassenverteilung M_w/M_n im Sinne der Erfindung bezeichnet das Verhältnis zwischen Gewichtsmittel der Molmasse M_w und Zahlenmittel der Molmasse M_n . Bevorzugt liegt die Molmassenverteilung M_w/M_n im Bereich von 1,5 bis 3,5, besonders bevorzugt im Bereich von 2 bis 2,5 und insbesondere im Bereich von 2 bis 2,3 auf.

Die Molmasse M_n der erfindungsgemäßen Propylencopolymerisat-Zusammensetzungen liegt bevorzugt im Bereich von 20 000 g/mol bis 500 000 g/mol, besonders bevorzugt im Bereich von 50 000 g/mol bis 200 000 g/mol und ganz besonders bevorzugt im Bereich von 80 000 g/mol bis 150 000 g/mol.

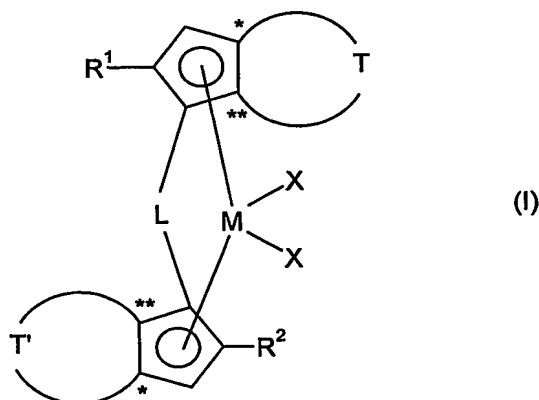
Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Herstellung der in den erfindungsgemäßen Propylencopolymerisat-Zusammensetzungen enthaltenen Propylencopolymerisate. Sie erfolgt vorzugsweise in einem mehrstufigen Polymerisationsverfahren mit mindestens zwei hintereinander geschalteten Polymerisationsstufen, die in der Regel in der Form einer Reaktorkaskade vorliegen. Es können die üblichen, für die Polymerisation von Propylenpolymerisaten verwendeten Reaktoren eingesetzt werden.

Die Polymerisation kann in bekannter Weise in Masse, in Suspension, in der Gasphase oder in einem überkritischen Medium durchgeführt werden. Sie kann diskontinuierlich oder bevorzugt kontinuierlich erfolgen. Es kommen Lösungsverfahren, Suspensionsverfahren, gerührte Gasphasenverfahren oder Gasphasenwirbelschichtverfahren in Betracht. Als Lösungsmittel oder Suspensionsmittel können inerte Kohlenwasserstoffe, beispielsweise iso-Butan, oder aber die Monomeren selbst verwendet werden. Es ist weiterhin möglich, daß eine oder mehrere Stufen des erfindungsgemäßen Verfahren in zwei oder mehreren Reaktoren durchgeführt werden. Die Größe der Reaktoren ist für das erfindungsgemäße Verfahren nicht von wesentlicher Bedeutung. Sie richtet sich nach dem Ausstoß, der in der oder in den einzelnen Reaktionszonen erzielt werden soll.

Bevorzugt sind Verfahren, bei denen die Polymerisation in der zweiten Stufe, in der das oder die Propylencopolymerisate B gebildet werden, aus der Gasphase heraus stattfindet. Die zuvor stattfindende Polymerisation der Propylencopolymerisate A kann dabei sowohl in Masse, d.h. in flüssigem Propylen als Suspensionsmittel, oder ebenfalls aus der Gasphase heraus, erfolgen. Falls alle Polymerisationen aus der Gasphase heraus stattfinden, wird bevorzugt in einer Kaskade aus hintereinander geschalteten gerührten Gasphasenreaktoren gearbeitet, in denen das pulverförmige Reaktionsbett durch einen vertikalen Rührer in Bewegung gehalten wird. Das Reaktionsbett besteht dabei im allgemeinen aus dem Polymerisat, das im jeweiligen Reaktor polymerisiert wird. Falls die zunächst stattfindende Polymerisation der Propylencopolymerisate A in Masse erfolgt, wird bevorzugt in einer Kaskade aus einem oder mehreren Schlaufenreaktoren und einem oder mehreren Gasphasenwirbelschichtreaktoren gearbeitet. Die Herstellung kann auch in einem Multizonenreaktor erfolgen

Zur Herstellung der in den erfindungsgemäßen Propylencopolymerisat-Zusammensetzungen enthaltenen Propylencopolymerisate werden bevorzugt Katalysatorsysteme auf Basis von Metallocenverbindungen von Übergangsmetallen der 3., 4., 5. oder 6. Gruppe des Periodensystems der Elemente eingesetzt.

Besonders bevorzugt sind Katalysatorsysteme auf Basis von Metallocenverbindungen der nachstehenden allgemeinen Formel (I),



worin

M Zirkonium, Hafnium oder Titan und bevorzugt Zirkonium ist,

X gleich oder verschieden ist und unabhängig voneinander Wasserstoff oder Halogen ist oder eine Gruppe $-R$, $-OR$, $-OSO_2CF_3$, $-OCOR$, $-SR$, $-NR_2$ oder $-PR_2$ bedeutet, wobei R für lineares oder verzweigtes C_1 - C_{20} -Alkyl, C_3 - C_{20} -Cycloalkyl, das gegebenenfalls mit

5 einem oder mehreren C₁-C₁₀-Alkylresten substituiert sein kann, C₆-C₂₀-Aryl, C₇-C₂₀-Alkylaryl oder C₇-C₂₀-Arylalkyl steht und gegebenenfalls ein oder mehrere Heteroatome der Gruppen 13 - 17 des Periodensystems der Elemente oder eine oder mehrere ungesättigte Bindungen enthalten kann und bevorzugt C₁-C₁₀-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl oder n-Octyl oder C₃-C₂₀-Cycloalkyl wie Cyclopentyl oder Cyclohexyl ist, wobei die beiden Reste X auch miteinander verbunden sein können und bevorzugt einen C₄-C₄₀-Dienylliganden, insbesondere einen 1,3-Dienylliganden, oder eine Gruppierung -OR'O-, in der der Substituent R' eine zweibindige Gruppe ausgewählt aus der Gruppe
10 umfassend C₁-C₄₀-Alkyliden, C₆-C₄₀-Aryliden, C₇-C₄₀-Alkylaryliden und C₇-C₄₀-Arylalkyliden bedeutet, bilden,
wobei X bevorzugt für ein Halogenatom oder eine Gruppe -R oder -OR steht oder die beiden Reste X eine Gruppierung -OR'O- bilden und X besonders bevorzugt Chlor oder Methyl ist,

15

L

20

eine zweibindige verbrückende Gruppe ausgewählt aus der Gruppe umfassend C₁-C₂₀-Alkyliden-, C₃-C₂₀-Cycloalkyliden-, C₆-C₂₀-Aryliden-, C₇-C₂₀-Alkylaryliden- und C₇-C₂₀-Arylalkylidenreste, die gegebenenfalls Heteroatome der Gruppen 13 - 17 des Periodensystems der Elemente enthalten können, oder eine Silylidengruppe mit bis zu 5 Siliciumatomen wie -SiMe₂- oder -SiPh₂- ist,
wobei L bevorzugt ein Rest ausgewählt aus der Gruppe umfassend -SiMe₂-, -SiPh₂-, -SiPhMe-, -SiMe(SiMe₃)-, -CH₂-, -(CH₂)₂-, -(CH₂)₃- und -C(CH₃)₂- ist,

25

R¹

30

für lineares oder verzweigtes C₁-C₂₀-Alkyl, C₃-C₂₀-Cycloalkyl, das gegebenenfalls mit einem oder mehreren C₁-C₁₀-Alkylresten substituiert sein kann, C₆-C₂₀-Aryl, C₇-C₂₀-Alkylaryl oder C₇-C₂₀-Arylalkyl steht und gegebenenfalls ein oder mehrere Heteroatome der Gruppen 13 - 17 des Periodensystems der Elemente oder eine oder mehrere ungesättigte Bindungen enthalten kann, wobei R¹ bevorzugt in der α-Position unverzweigt ist, wobei R¹ bevorzugt eine in der α-Position unverzweigte lineare oder verzweigte C₁-C₁₀-Alkylgruppe und insbesondere ein lineare C₁-C₄-Alkylgruppe wie Methyl, Ethyl, n-Propyl oder n-Butyl ist,

R²

eine Gruppe der Formel -C(R³)₂R⁴ darstellt, in der

35

R³

gleich oder verschieden ist und unabhängig voneinander für lineares oder verzweigtes C₁-C₂₀-Alkyl, C₃-C₂₀-Cycloalkyl, das gegebenenfalls mit einem oder mehreren C₁-C₁₀-Alkylresten substituiert sein kann, C₆-C₂₀-Aryl, C₇-C₂₀-Alkylaryl oder C₇-C₂₀-Arylalkyl steht und gegebenenfalls ein oder mehrere Heteroatome der Gruppen 13 - 17 des Periodensystems der Elemente oder eine oder mehrere ungesättigte Bindungen enthalten

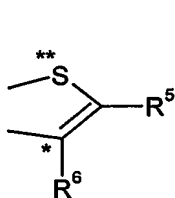
40

kann, steht oder sich zwei Reste R^3 unter Bildung eines gesättigten oder ungesättigten C_3 - C_{20} -Rings verbinden können,
wobei R^3 bevorzugt eine lineare oder verzweigte C_1 - C_{10} -Alkylgruppe ist, und

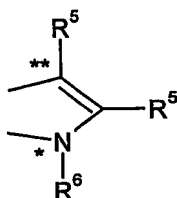
- 5 R^4 Wasserstoff ist oder für lineares oder verzweigtes C_1 - C_{20} -Alkyl, C_3 - C_{20} -Cycloalkyl, das gegebenenfalls mit einem oder mehreren C_1 - C_{10} -Alkylresten substituiert sein kann, C_6 - C_{20} -Aryl, C_7 - C_{20} -Alkylaryl oder C_7 - C_{20} -Arylalkyl steht und gegebenenfalls ein oder mehrere Heteroatome der Gruppen 13 - 17 des Periodensystems der Elemente oder eine
10 oder mehrere ungesättigte Bindungen enthalten kann,
wobei R^4 bevorzugt Wasserstoff ist,

T und T' zweibindige Gruppen der allgemeinen Formeln (II), (III), (IV), (V) oder (VI) sind,

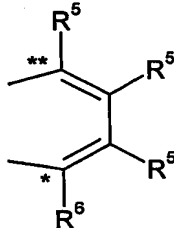
15



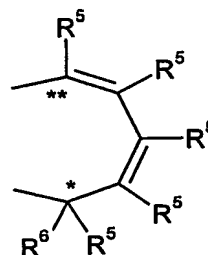
(II)



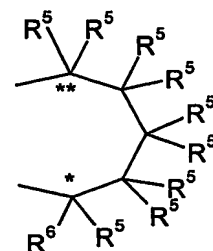
(III)



(IV)



(V)



(VI)

20

worin

25

die mit den Symbolen * und ** bezeichneten Atome jeweils mit den Atomen der Verbindung der Formel (I) verbunden sind, die mit dem selben Symbol gekennzeichnet sind, und

30

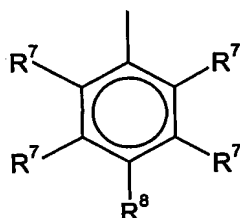
R^5 gleich oder verschieden ist und unabhängig voneinander Wasserstoff oder Halogen ist oder für lineares oder verzweigtes C_1 - C_{20} -Alkyl, C_3 - C_{20} -Cycloalkyl, das gegebenenfalls mit einem oder mehreren C_1 - C_{10} -Alkylresten substituiert sein kann, C_6 - C_{20} -Aryl, C_7 - C_{20} -Alkylaryl oder C_7 - C_{20} -Arylalkyl steht und gegebenenfalls ein oder mehrere Heteroatome der Gruppen 13 - 17 des Periodensystems der Elemente oder eine oder mehrere ungesättigte Bindungen enthalten kann,

35

wobei R^5 bevorzugt Wasserstoff oder eine lineare oder verzweigte C_1 - C_{10} -Alkylgruppe und insbesondere ein lineare C_1 - C_4 -Alkylgruppe wie Methyl, Ethyl, n-Propyl oder n-Butyl ist, und

40

R^6 gleich oder verschieden ist und unabhängig voneinander Halogen ist oder für lineares oder verzweigtes C_1 - C_{20} -Alkyl, C_3 - C_{20} -Cycloalkyl, das gegebenenfalls mit einem oder mehreren C_1 - C_{10} -Alkylresten substituiert sein kann, C_6 - C_{20} -Aryl, C_7 - C_{20} -Alkylaryl oder C_7 - C_{20} -Arylalkyl steht und gegebenenfalls ein oder mehrere Heteroatome der Gruppen 13 - 17 des Periodensystems der Elemente oder eine oder mehrere ungesättigte Bindungen enthalten kann, wobei R^6 bevorzugt eine Arylgruppe der allgemeinen Formel (VII) ist,



(VII)

worin

R^7 gleich oder verschieden ist und unabhängig voneinander Wasserstoff oder Halogen ist oder für lineares oder verzweigtes C_1 - C_{20} -Alkyl, C_3 - C_{20} -Cycloalkyl, das gegebenenfalls mit einem oder mehreren C_1 - C_{10} -Alkylresten substituiert sein kann, C_6 - C_{20} -Aryl, C_7 - C_{20} -Alkylaryl oder C_7 - C_{20} -Arylalkyl steht und gegebenenfalls ein oder mehrere Heteroatome der Gruppen 13 - 17 des Periodensystems der Elemente oder eine oder mehrere ungesättigte Bindungen enthalten kann, oder sich zwei Reste R^7 unter Bildung eines gesättigten oder ungesättigten C_3 - C_{20} -Rings verbinden können, wobei R^7 bevorzugt ein Wasserstoffatom ist, und

R^8 Wasserstoff oder Halogen ist oder für lineares oder verzweigtes C_1 - C_{20} -Alkyl, C_3 - C_{20} -Cycloalkyl, das gegebenenfalls mit einem oder mehreren C_1 - C_{10} -Alkylresten substituiert sein kann, C_6 - C_{20} -Aryl, C_7 - C_{20} -Alkylaryl oder C_7 - C_{20} -Arylalkyl steht und gegebenenfalls ein oder mehrere Heteroatome der Gruppen 13 - 17 des Periodensystems der Elemente oder eine oder mehrere ungesättigte Bindungen enthalten kann wobei R^8 bevorzugt eine verzweigte Alkylgruppe der Formel $-C(R^9)_3$ ist, in der

R^9 gleich oder verschieden ist und unabhängig voneinander eine lineare oder verzweigte C_1 - C_6 -Alkylgruppe ist oder sich zwei oder drei Reste R^9 unter Bildung eines oder mehrerer Ringsysteme verbinden.

Bevorzugt ist wenigstens eine der Gruppen T und T' durch mit einem Rest R^6 der allgemeinen Formel (VII) substituiert, besonders bevorzugt sind beide Gruppen durch einen solchen Rest sub-

stituiert. Ganz besonders bevorzugt ist wenigstens eine der Gruppen T und T' eine Gruppe der Formel (IV), die mit einem Rest R⁶ der allgemeinen Formel (VII) substituiert ist, und die andere ist entweder durch die Formel (II) oder (IV) beschrieben und ebenfalls mit einem Rest R⁶ der allgemeinen Formel (VII) substituiert.

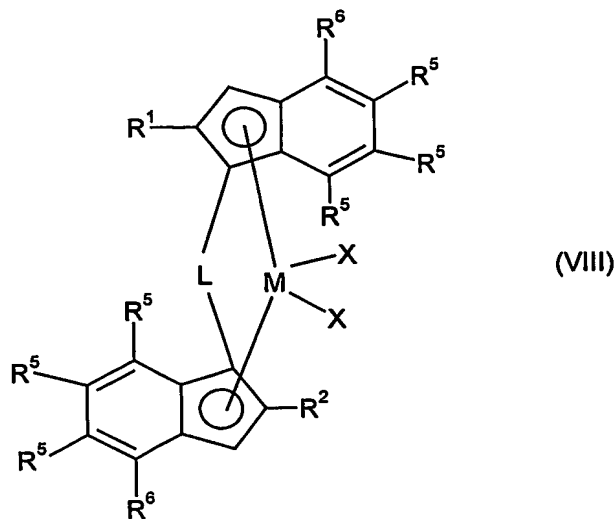
5

Ganz besonders bevorzugt sind Katalysatorsysteme auf Basis von Metallocenverbindungen der nachstehenden allgemeinen Formel (VIII),

10

15

20



Besonders geeignete Metallocenverbindungen sowie Verfahren zu deren Herstellung sind beispielsweise in der WO 01/48034 und der Europäischen Anmeldung Nr. 01204624.9 beschrieben.

25

Es ist auch möglich Mischungen verschiedener Metallocenverbindungen oder Mischungen verschiedener Katalysatorsysteme einzusetzen. Bevorzugt wird jedoch nur ein Katalysatorsystem mit einer Metallocenverbindungen verwendet, wobei dieses für die Polymerisation des Propylenpolymerisats A und des Propylenpolymerisats B eingesetzt wird.

30

Beispiele für geeignete Metallocenverbindungen sind

Dimethylsilandiyl(2-ethyl-4-(4'-tert.butyl-phenyl)-indenyl)(2-isopropyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid,

35

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-(4'-tert.butyl-phenyl)-indenyl)(2-isopropyl 4-(1-naphtyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-phenyl)-1-indenyl)(2-isopropyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-1-indenyl)-zirkoniumdichlorid,

Dimethylsilandiyl(2-methyl-thiapentenyl)(2-isopropyl-4-(4'-tert.butyl-phenyl)indenyl)-zirkoniumdichlorid,

40

Dimethylsilandiyl(2-isopropyl-4-(4'-tert.butyl-phenyl)-indenyl)(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)-zirkoniumdichlorid,

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-(4'-tert.butyl-phenyl)-indenyl)(2-isopropyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid,

5 Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-(4'-tert.butyl-phenyl)-indenyl)(2-isopropyl-4-phenyl-indenyl)-zirkoniumdichlorid,

Dimethylsilandiyl(2-ethyl-4-(4'-tert.butyl-phenyl)-indenyl)(2-isopropyl-4-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid oder

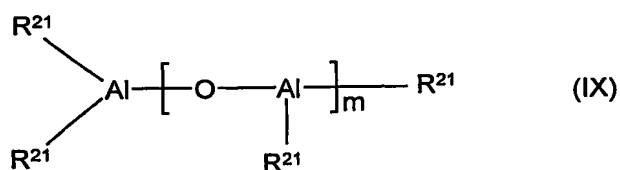
Dimethylsilandiyl(2-isopropyl-4-(4'-tert.butyl-phenyl)-indenyl)(2-methyl-4-(1-naphtyl)-indenyl)-
10 zirkoniumdichlorid
oder Mischungen derselben.

Weiterhin enthalten die bevorzugten Katalysatorsysteme auf Basis von Metallocenverbindungen in der Regel als Cokatalysatoren kationenbildende Verbindungen. Geeignete kationenbildende
15 Verbindungen, die in der Lage sind, durch Reaktion mit der Metallocenverbindungen diese in eine kationische Verbindung zu überführen, sind z.B. Verbindungen vom Typ eines Alumoxans, einer starken neutralen Lewis-Säure, einer ionischen Verbindung mit lewissaurem Kation oder einer ionischen Verbindung mit Brönsted-Säure als Kation. Die kationenbildenden Verbindungen werden häufig auch als metalloceniumionenbildende Verbindungen bezeichnet.

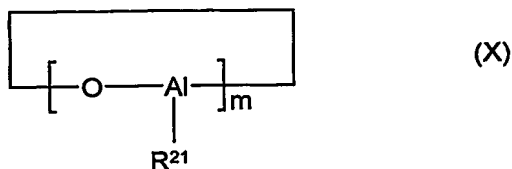
20

Als Alumoxane können beispielsweise die in der WO 00/31090 beschriebenen Verbindungen eingesetzt werden. Besonders geeignet sind offenkettige oder cyclische Alumoxanverbindungen der allgemeinen Formeln (IX) oder (X)

25



30



35

wobei

R^{21} eine C₁-C₄-Alkylgruppe bedeutet, bevorzugt eine Methyl- oder Ethylgruppe und

40

m für eine ganze Zahl von 5 bis 30, bevorzugt 10 bis 25 steht.

Die Herstellung dieser oligomeren Alumoxanverbindungen erfolgt üblicherweise durch Umsetzung einer Lösung von Trialkylaluminium mit Wasser. In der Regel liegen die dabei erhaltenen oligomeren Alumoxanverbindungen als Gemische unterschiedlich langer, sowohl linearer als auch cyclischer Kettenmoleküle vor, so daß m als Mittelwert anzusehen ist. Die Alumoxanverbindungen können auch im Gemisch mit anderen Metallalkylen, bevorzugt mit Aluminiumalkylen vorliegen.

Weiterhin können anstelle der Alumoxanverbindungen der allgemeinen Formeln (IX) oder (X) auch modifizierte Alumoxane eingesetzt werden, bei denen teilweise die Kohlenwasserstoffreste oder Wasserstoffatome durch Alkoxy-, Aryloxy-, Siloxy- oder Amidreste ersetzt sind.

Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, die Metallocenverbindungen und die Alumoxanverbindungen in solchen Mengen zu verwenden, daß das atomare Verhältnis zwischen Aluminium aus den Alumoxanverbindungen und dem Übergangsmetall aus der Metallocenverbindung im Bereich von 10:1 bis 1000:1, bevorzugt von 20:1 bis 500:1 und insbesondere im Bereich von 30:1 bis 400:1 liegt.

Als starke, neutrale Lewissäuren sind Verbindungen der allgemeinen Formel (XI)



bevorzugt, in der

M^2 ein Element der 13. Gruppe des Periodensystems der Elemente bedeutet, insbesondere B, Al oder G und vorzugsweise B,

X^1 , X^2 und X^3 für Wasserstoff, C_1 - C_{10} -Alkyl, C_6 - C_{15} -Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Halogenalkyl oder Halogenaryl mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atome im Arylrest oder Fluor, Chlor, Brom oder Jod stehen, insbesondere für Halogenaryle, vorzugsweise für Pentafluorphenyl.

Weitere Beispiele für starke, neutrale Lewissäuren sind in der WO 00/31090 genannt.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der allgemeinen Formel (XI), in der X^1 , X^2 und X^3 gleich sind, vorzugsweise Tris(pentafluorphenyl)boran.

Starke neutrale Lewissäuren, die sich als kationenbildende Verbindungen eignen, sind auch die Reaktionsprodukte aus der Umsetzung einer Boronsäure mit zwei Äquivalenten eines Aluminium-

trialkyls oder die Reaktionsprodukte aus der Umsetzung eines Aluminiumtrialkyls mit zwei Äquivalenten einer aciden fluorierten, insbesondere perfluorierten Kohlenstoffverbindung wie Pentafluorphenol oder Bis-(pentafluorphenyl)-borinsäure.

- 5 Als ionische Verbindungen mit lewissauren Kationen sind salzartige Verbindungen des Kations der allgemeinen Formel (XII)



- 10 geeignet, in denen

Y ein Element der 1. bis 16. Gruppe des Periodensystems der Elemente bedeutet,

- 15 Q₁ bis Q_z für einfach negativ geladene Reste wie C₁-C₂₈-Alkyl, C₆-C₁₅-Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Halogenalkyl, Halogenaryl mit jeweils 6 bis 20 C-Atomen im Aryl- und 1 bis 28 C-Atome im Alkylrest, C₃-C₁₀-Cycloalkyl, welches gegebenenfalls mit C₁-C₁₀-Alkylgruppen substituiert sein kann, Halogen, C₁-C₂₈-Alkoxy, C₆-C₁₅-Aryloxy, Silyl- oder Mercaptylgruppen

- 20 a für ganze Zahlen von 1 bis 6 und

z für ganze Zahlen von 0 bis 5 steht,

d der Differenz a - z entspricht, wobei d jedoch größer oder gleich 1 ist.

25

Besonders geeignet sind Carboniumkationen, Oxoniumkationen und Sulfoniumkationen sowie kationische Übergangsmetallkomplexe. Insbesondere sind das Triphenylmethylkation, das Silberkation und das 1,1'-Dimethylferrocenylkation zu nennen. Bevorzugt besitzen sie nichtkoordinierende Gegenionen, insbesondere Borverbindungen wie sie auch in der WO 91/09882 genannt werden, bevorzugt Tetrakis(pentafluorophenyl)borat.

30

Salze mit nicht koordinierenden Anionen können auch durch Zusammengabe einer Bor- oder Aluminiumverbindung, z.B. einem Aluminiumalkyl, mit einer zweiten Verbindung, die durch Reaktion zwei oder mehrere Bor- oder Aluminiumatome verknüpfen kann, z.B. Wasser, und einer dritten Verbindung, die mit der Bor- oder Aluminiumverbindung eine ionisierende ionische Verbindung bildet, z.B. Triphenylchlormethan, hergestellt werden. Zusätzlich kann eine vierte Verbindung, die ebenfalls mit der Bor- oder Aluminiumverbindung reagiert, z.B. Pentafluorphenol, hinzugefügt werden.

35

Ionische Verbindungen mit Brönsted-Säuren als Kationen haben vorzugsweise ebenfalls nicht-koordinierende Gegenionen. Als Brönstedsäure werden insbesondere protonierte Amin- oder Anilinderivate bevorzugt. Bevorzugte Kationen sind N,N-Dimethylanilinium, N,N-Dimethylcyclohexylammonium und N,N-Dimethylbenzylammonium sowie Derivate der beiden letztgenannten.

5

Bevorzugte ionische Verbindungen C) sind vor allem N,N-Di-methylaniliniumtetrakis-(pentafluorophenyl)borate, N,N-Dimethyl-cyclohexylammoniumtetrakis(-pentafluorophenyl)borat oder N,N-Dimethylbenzylammoniumtetrakis(pentafluorophenyl)-borat.

10 Es können auch zwei oder mehrere Boratanionen miteinander verbunden sein, wie in dem Dianion $[(C_6F_5)_2B-C_6F_4-B(C_6F_5)_2]^{2-}$, oder das Boratanion kann über eine Brücke mit einer geeigneten funktionellen Gruppe auf der Trägeroberfläche gebunden sein.

Weitere geeignete kationenbildende Verbindungen sind in der WO 00/31090 aufgelistet.

15

Die Menge an starken, neutralen Lewissäuren, ionischen Verbindungen mit lewissäuren Kationen oder ionischen Verbindungen mit Brönsted-Säuren als Kationen beträgt bevorzugt 0,1 bis 20 Äquivalente, bevorzugt 1 bis 10 Äquivalente, bezogen auf die Metallocenverbindung.

20 Geeignete kationenbildende Verbindungen sind auch Bor-Aluminium-Verbindungen wie Di-[bis(pentafluorophenylboroxy)]methylalan. Entsprechende Bor-Aluminium-Verbindungen sind beispielsweise die in der WO 99/06414 offenbart.

25 Es können auch Gemische aller zuvor genannten kationenbildenden Verbindungen eingesetzt werden. Bevorzugte Mischungen enthalten Alumoxane, insbesondere Methylalumoxan, und eine ionische Verbindung, insbesondere eine, die das Tetrakis(pentafluorophenyl)borat-Anion enthält, und/oder eine starke neutrale Lewissäure, insbesondere Tris(pentafluorophenyl)boran.

30 Vorzugsweise werden sowohl die Metallocenverbindung als auch die kationenbildende Verbindung in einem Lösungsmittel eingesetzt, wobei aromatische Kohlenwasserstoffe mit 6 bis 20 C-Atomen, insbesondere Xylole und Toluol, bevorzugt sind.

Die bevorzugten Katalysatorsysteme auf Basis von Metallocenverbindungen können als weitere Komponente zusätzlich noch eine Metallverbindung der allgemeinen Formel (XIII),

35



40

in der

M^3 ein Alkali-, ein Erdalkalimetall oder ein Metall der 13. Gruppe des Periodensystems, d.h. Bor, Aluminium, Gallium, Indium oder Thallium bedeutet,

5

R^{22} Wasserstoff, C_1-C_{10} -Alkyl, C_6-C_{15} -Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl mit jeweils 1 bis 10 C-Atom im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest,

10

R^{23} und R^{24} Wasserstoff, Halogen, C_1-C_{10} -Alkyl, C_6-C_{15} -Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl oder Alkoxy mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest,

r eine ganze Zahl von 1 bis 3

und

15

s und t ganze Zahlen von 0 bis 2 bedeuten, wobei die Summe $r+s+t$ der Wertigkeit von M^3 entspricht,

20

enthalten, wobei die Metallverbindung der allgemeinen Formel (XIII) nicht identisch mit der kationbildenden Verbindung ist. Es können auch Mischungen verschiedener Metallverbindungen der Formel (XIII) eingesetzt werden.

Von den Metallverbindungen der allgemeinen Formel (XIII) sind diejenigen bevorzugt, in denen

25

M^3 Lithium, Magnesium oder Aluminium bedeutet und

R^{23} und R^{24} für C_1-C_{10} -Alkyl stehen.

30

Besonders bevorzugte Metallverbindungen der Formel (XIII) sind n -Butyllithium, n -Butyl- n -octylmagnesium, n -Butyl- n -heptylmagnesium, Tri- n -hexylaluminium, Tri- iso -butylaluminium, Triethylaluminium und Trimethylaluminium und Mischungen davon.

35

Wenn eine Metallverbindung der allgemeinen Formel (XIII) eingesetzt wird, wird sie bevorzugt in einer solchen Menge verwendet, daß das molare Verhältnis von M^3 aus Formel (XIII) zu dem Übergangsmetall aus der Metallocenverbindung von 800:1 bis 1:1, insbesondere von 200:1 bis 2:1, beträgt.

Üblicherweise werden die bevorzugten Katalysatorsysteme auf Basis von Metallocenverbindungen geträgert eingesetzt. Geeignete Träger sind beispielsweise poröse organische oder anorga-

nische inerte Feststoffe wie feinteilige Polymerpulver, Talk, Schichtsilikate oder anorganische Oxide. Als Träger geeignete anorganische Oxide finden sich in den Gruppen 2, 3, 4, 5, 13, 14, 15 und 16 des Periodensystems der Elemente. Bevorzugt sind Oxide oder Mischoxide der Elemente Calcium, Aluminium, Silicium, Magnesium oder Titan sowie entsprechende Oxid-Mischungen.

5 Andere anorganische Oxide, die allein oder in Kombination mit den zuletzt genannten oxidischen Trägern eingesetzt werden können, sind z.B. ZrO_2 oder B_2O_3 . Bevorzugte Oxide sind Siliciumdioxid und Aluminiumoxid, insbesondere Kieselgele oder pyrogenen Kieselsäuren. Ein bevorzugtes Mischoxid ist beispielsweise calciniertes Hydrotalcit.

10 Die verwendeten Trägermaterialien weisen vorzugsweise eine spezifische Oberfläche im Bereich von 10 bis 1000 m^2/g , bevorzugt von 50 bis 500 m^2/g und insbesondere von 200 bis 400 m^2/g und ein Porenvolumen im Bereich von 0,1 bis 5 ml/g , bevorzugt von 0,5 und 3,5 ml/g und insbesondere von 0,8 bis 3,0 ml/g auf. Die mittlere Partikelgröße der feinteiligen Träger liegt in der Regel im Bereich von 1 bis 500 μm , bevorzugt von 5 bis 350 μm und insbesondere von 10 bis 100 μm .

15

Bei der Herstellung der in den erfindungsgemäßen Propylencopolymerisat-Zusammensetzungen enthaltenen Propylencopolymerisate wird bevorzugt zunächst in einer ersten Stufe das Propylencopolymerisat A polymerisiert, indem, bezogen auf das Gesamtgewicht des Gemisches, 80 Gew.-% bis 99 Gew.-% Propylen in Anwesenheit weiterer Olefine, üblicherweise bei Temperaturen im Bereich von 40 °C bis 120 °C und Drücken im Bereich von 0,5 bar bis 200 bar polymerisiert wird.

20

Anschließend wird dem durch diese Reaktion erhältlichen Polymer in einer zweiten Stufe ein Gemisch aus 2 bis 95 Gew.-% Propylen und 5 % bis 98 Gew.-% weiterer Olefine, üblicherweise bei Temperaturen im Bereich von 40 °C bis 120 °C und Drücken im Bereich von 0,5 bar bis 200 bar hinzupolymerisiert. Bevorzugt wird die Polymerisation des Propylencopolymerisats A bei einer Temperatur von 60 bis 80 °C, besonders bevorzugt von 65 bis 75 °C, und einem Druck von 5 bis 100 bar, besonders bevorzugt 10 bar bis 50 bar durchgeführt. Die Polymerisation des Propylencopolymerisats B wird bevorzugt bei einer Temperatur von 60 bis 80 °C, besonders bevorzugt 65 bis 75 °C, und einem Druck von 5 bis 100 bar, besonders bevorzugt 10 bar bis 50 bar durchgeführt.

25

30

Bei der Polymerisation ist es möglich, übliche Zusatzstoffe, beispielsweise Molmassenregler wie Wasserstoff oder Inertgase wie Stickstoff oder Argon einzusetzen

35

Die Mengen der in den einzelnen Stufen zugegebenen Monomere sowie die Verfahrensbedingungen wie Druck, Temperatur oder die Zugabe von Molmassenreglern wie Wasserstoff wird so gewählt, daß die gebildeten Polymerisate die erwünschten Eigenschaften aufweisen. Die Erfindung schließt die technische Lehre ein, dass eine Propylencopolymerisat-Zusammensetzung, welche eine geringe Steifigkeit und gleichzeitig eine gute Transparenz besitzt, beispielsweise

durch Einstellung definierter Comonomergehalte der Propylencopolymerisate A und B und des Viskositätsverhältnisses von Propylencopolymerisat A zu Propylencopolymerisat B erhältlich ist.

Die Zusammensetzung des Propylencopolymerisats B zeigt deutliche Auswirkungen auf die Transparenz der erfindungsgemäßen Propylencopolymerisat-Zusammensetzungen. Eine Erniedrigung des Comonomergehalts des Propylencopolymerisats B führt zu einer verbesserten Transparenz, gleichzeitig nimmt auch die Steifigkeit der Matrix durch die bessere Verträglichkeit mit dem Propylencopolymerisat B ab. Das Propylencopolymerisat B, oder Bestandteile des Propylencopolymerisats B, wirken also als Weichmacher für die Matrix. Eine Erhöhung des Comonomergehalts des Propylencopolymerisats B bewirkt eine Verbesserung der Schlagzähigkeit, besonders bei tiefen Temperaturen, unter Beeinträchtigung der Transparenz. Darüber hinaus verringert sich der Anteil an Propylencopolymerisat B, der mit der Matrix mischbar ist und als Weichmacher wirkt, wodurch die Steifigkeit des Copolymerisats zunimmt. Gleichzeitig kann auch durch eine Erhöhung des Anteils des Propylencopolymerisats B die Steifigkeit erniedrigt werden. Dementsprechend zeichnen sich die erfindungsgemäßen Produkte durch eine vorteilhafte Kombination dieser Eigenschaften aus, d.h. es werden weiche Produkte erhalten, die gleichzeitig transparent sind. Bei der bevorzugten Verwendung von Ethylen als Comonomer ist es besonders bevorzugt, einem Ethylengehalt der Propylencopolymerisate B von 10 bis 20 Gew.-%, insbesondere von 12 bis 18 Gew.-% und besonders bevorzugt von ca. 16 Gew.-% einzustellen. Bei den erfindungsgemäßen Propylencopolymerisat-Zusammensetzungen ist die Transparenz nahezu unabhängig vom Anteil des enthaltenen Propylencopolymerisats B.

Die Einstellung des Viskositätsverhältnisses von Propylencopolymerisat A zu Propylencopolymerisat B beeinflusst die Dispergierung des Propylencopolymerisats B in der Polymermatrix und hat somit Auswirkungen auf die Transparenz der Propylencopolymerisat-Zusammensetzungen und auf die mechanischen Eigenschaften.

Die erfindungsgemäßen Propylencopolymerisat-Zusammensetzungen zeichnen sich durch eine hohe Weichheit in Kombination mit einer guten Transparenz aus. Darüber hinaus besitzen sie niedrige n-hexanlösliche Anteile, ein gutes Weißbruchverhalten sowie eine gute Schlagzähigkeit bei tiefen Temperaturen eine hohe Steifigkeit und gute Wärmeformbeständigkeit aus. Da die Temperatur für den spröde/zäh-Übergang unterhalb -15°C liegt, können die erfindungsgemäßen Propylencopolymerisat-Zusammensetzungen auch in einem Temperaturbereich eingesetzt werden, der hohe Anforderungen an die Materialeigenschaften der mehrphasigen Copolymerisate bei Temperaturen unter dem Gefrierpunkt stellt. Ein weiterer Vorteil ist, daß das Schrumpfverhalten der Propylencopolymerisat-Zusammensetzungen dem von Propylenpolymerisaten entspricht. Dies führt bei Formkörpern, die aus unterschiedlichen Materialien bestehen, beispielsweise bei Behältnisse, die aus einem Propylenpolymerisat hergestellt wurden und mit einem weichen Deckel verschlossen werden sollen, zu Vorteilen hinsichtlich der Paßgenauigkeit und Dichtigkeit, ins-

besondere wenn die Behältnisse Spülvorgängen bei erhöhten Temperaturen ausgesetzt sind. Damit eröffnen sich weitreichende neue Möglichkeiten der Verwendung der erfindungsgemäßen Propylencopolymerisat-Zusammensetzungen für transparente Anwendungen.

- 5 Die erfindungsgemäßen mehrphasigen Copolymerisate sind zur Herstellung von Fasern, Folien oder Formkörpern, insbesondere zur Herstellung von Spritzgußteilen, Folien, Platten oder Großhohlkörpern z. B. mittels Spritzgieß- oder Extrusionsverfahren geeignet. Mögliche Anwendungen sind die Bereiche Verpackungen, Haushaltsartikel, Behältnisse und Transportbehälter, Büroartikel, Elektrogeräte, Spielzeug, Laborbedarf, Kraftfahrzeugbereich und Gartenbedarf, jeweils insbe-
10 sondere für Anwendungen bei tiefen Temperaturen.

Die Erfindung wird durch folgende bevorzugte, die Erfindung nicht einschränkende, Ausführungsbeispiele näher erläutert:

15 Beispiele

Herstellung des Metallocen-Katalysators

- 3 kg Sylopol 948 wurden in einem Prozessfilter vorgelegt, dessen Filterplatte nach unten zeigte,
20 und mit 15 l Toluol suspendiert. 7 l einer 30 Gew.%igen MAO-Lösung (Fa. Albemarle) werden unter Rühren so zudosiert, dass die Innentemperatur 35°C nicht überschritten. Nach 1 h weiterem Rühren bei niedriger Rührerdrehzahl wurde die Suspension zunächst drucklos und dann mit 3 bar Stickstoffdruck abfiltriert. Parallel zur Behandlung des Trägermaterials wurden 2,0 l 30 Gew.%ige MAO-Lösung in einen Reaktionsbehälter gefüllt, 92,3 g rac-Dimethylsilyl(2-methyl-4-(para-tert.
25 butyl-phenyl)indenyl)(2-isopropyl-4-(para-tert. butyl-phenyl)indenyl)zirconiumdichlorid zugegeben, die Lösung 1 h gerührt und weitere 30 min absitzen gelassen. Anschließend wurde die Lösung zu dem vorbehandelten Trägermaterial bei geschlossenem Ablauf zugeleitet. Nach vollendeter Zugabe wurde der Ablauf geöffnet und das Filtrat ablaufen gelassen. Anschließend wurde der Ablauf geschlossen, der Filterkuchen 15 min gerührt und 1 h ruhen gelassen. Danach wurde mit
30 3 bar Stickstoffdruck bei geöffnetem Ablauf abgepresst. Zum verbliebenen Feststoff wurden 15 l Isododekan zugegeben, die Mischung 15 min aufgerührt und abfiltriert. Der Waschschrift wurde wiederholt und abschließend wurde mit 3 bar Stickstoffdruck trockengepresst. Für die Verwendung in der Polymerisation wurde die Gesamtmenge des Katalysators erneut in 15 l Isododekan aufsuspendiert.

35

Polymerisation

Das Verfahren wurde in zwei hintereinander geschalteten Rührautoklaven, ausgestattet mit einem freitragenden Wendelrührer, mit einem Nutzvolumen von je 200 l durchgeführt. Beide Reaktoren

5 enthielten ein bewegtes Festbett aus feinteiligem Propylenpolymerisat.

In den ersten Polymerisationsreaktor wurden Propylen und Ethylen gasförmig eingeleitet und bei einer mittleren Verweilzeit gemäß Tabelle 1 mit Hilfe des Metallocen-Katalysators bei einem Druck und Temperaturen gemäß Tabelle 1 polymerisiert. Dabei wurde die Dosierung des Metal-

10 locen-Katalysators so bemessen, daß der Übertrag aus dem 1. in den 2. Polymerisationsreaktor im Mittel den in Tabelle 1 wiedergegebenen Polymermengen entspricht. Die Dosierung des Metallocen-Katalysators erfolgte mit dem zur Druckregelung zugesetzten Frischpropylen. Ebenfalls in den Reaktor zudosiert wurde Triethylaluminium, in Form einer 1 molaren Heptanlösung.

15 Das im ersten Gasphasenreaktor enthaltene Propylencopolymerisat wurde zusammen mit noch aktiven Katalysatorbestandteilen in den zweiten Gasphasenreaktor überführt. Dort wurde bei einem Gesamtdruck, einer Temperatur und einer mittleren Verweilzeit gemäß Tabelle 1 das Propylen-EthylenCopolymerisat B hinzupolymerisiert. Die Ethylenkonzentration im Reaktionsgas wurde gaschromatographisch kontrolliert. Das Gewichtsverhältnis zwischen dem im 1. Reaktor

20 gebildeten Propylencopolymerisat A [A(I)] und dem in 2. Reaktor gebildeten Propylencopolymerisat B [B(II)] ist in Tabelle 1 aufgeführt. Ebenfalls in den 2. Reaktor zudosiert wurde Isopropanol (in Form einer 0,5 molaren Heptanlösung). Das Gewichtsverhältnis zwischen dem im ersten Reaktor und dem im zweiten Reaktor gebildeten Polymerisat wurde mit Hilfe von Isopropanol, welches in Form einer 0,5 molaren Heptanlösung in den zweiten Reaktor dosiert wurde, kontrolliert und ist in

25 Tabelle 1 angegeben. Zur Regelung der Molmasse wurde im zweiten Reaktor teilweise Wasserstoff hinzudosiert. Der Anteil des im zweiten Reaktor gebildeten Propylen-Ethylen-Copolymerisats B ergibt sich aus der Differenz von Übertrags- und Austragsmenge nach der Beziehung (Ausstoß 2. Reaktor – Ausstoß 1. Reaktor)/Ausstoß 2. Reaktor.

30

35

40

Tabelle 1: Polymerisationsbedingungen

	Beispiel 1
Reaktor I	
5 Druck [bar]	28
Temperatur [°C]	73
Triethylaluminium, 1M in Heptan [ml/h]	85
Wasserstoff [NI/h*]	0
Ethylen [Vol.-%]	4
10 Verweilzeit [h]	1,5
C ₂ [Gew.-%] Pulver (IR)	1,4
Pulver MFR (230°C/2,16 kg) [g/10 min]/ISO 1133	13,4
Pulverausstoß [kg/h]	30
Reaktor II	
15 Druck [bar]	18,1
Temperatur [°C]	75
Ethylen [Vol.-%]	40
Wasserstoff [NI/h*]	8,1
Verweilzeit [h]	1,1
20 Pulverausstoß [kg/h]	44
Pulver MFR (230°C/2,16 kg) [g/10 min]/ISO 1133	14
Gehalt Propylen-Ethylen-Copolymerisat A [Gew.-%]	68
Gehalt Propylen-Ethylen-Copolymerisat B [Gew.-%]	32
25 Gew.-Verhältnis A(I) : B(II)	2,1

*) NI/h: Normliter pro Stunde

Das bei der Polymerisation erhaltene Polymerpulver wurde bei der Granulierung mit einer Standard-Additivmischung ausgerüstet. Die Granulierung erfolgte mit einem Doppelschneckenextruder ZSK 30 der Firma Werner & Pfleiderer bei 250°C Massetemperatur. Die erhaltene Propylen-30 copolymerisat-Zusammensetzung enthielt 0,05 Gew.-% Irganox 1010 (Fa. Ciba Specialty Chemicals), 0,05 Gew.-% Irgafos 168, (Fa. Ciba Specialty Chemicals), 0,1 Gew.-% Calciumstearat und 0,22 Gew.-% Millad 3988 (Bis-3,4-dimethylbenzylidensorbitol, Fa. Milliken Chemical).

Die Eigenschaften der Propylen-35 copolymerisat-Zusammensetzung sind in den Tabellen 2 und 3 zusammenstellt. Die Daten wurden anhand der additivierten und granulierten Propylen-35 copolymerisat-Zusammensetzung bzw. den daraus hergestellten Probekörpern bestimmt.

Tabelle 2: Analytische Untersuchungen der Propylencopolymerisat-Zusammensetzung

	Beispiel 1
n-hexanlöslicher Anteil [Gew.-%]	2,4
C ₂ -Gehalt (IR) [Gew.-%]	6,0
C ₂ -Gehalt Propylen-Ethylen-Copolymerisat B (IR) [Gew.-%]	14,3
Grenzviskosität (ISO 1628) [cm ³ /g]	
Propylen-Ethylen-Copolymerisat A	141
Propylen-Ethylen-Copolymerisat B	126
PEP* (¹³ C-NMR) [Gew.-%]	4,0
PE _x * (¹³ C-NMR) [Gew.-%]	3,6
PEP/PE _x	1,11
Glasübergangstemperaturen [°C] (DMTA, ISO 6721-7)	-7,5**/-30***
Molmasse M _n [g/mol]	55000
Molmassenverteilung [M _w /M _n]	3,3
Scherviskosität η ₁₀₀ Propylen-Ethylen-Copolymerisat B ****	166
Scherviskosität η ₁₀₀ Propylen-Ethylen-Copolymerisat A ****	190
Verhältnis der Scherviskositäten Propylen-Ethylen-Copolymerisat B/Propylen-Ethylen-Copolymerisat A (ω=100s ⁻¹) ****	0,87

*) Die Bestimmung der PEP und PE_x-Werte erfolgte an einem Propylen-Ethylen-Copolymerisat, das aus einem Produkt abgetrennt wurde, das unter den Bedingungen des Beispiels 1 polymerisiert wurde, bei dem jedoch in der ersten Polymerisationsstufe kein Ethylen zugegeben wurde.

**) Glasübergangstemperatur des Propylencopolymerisats A

***) Glasübergangstemperatur des Propylen-Ethylen-Copolymerisats B

****) Scherviskositäten bei einer Scherrate von 100 s⁻¹ und einer Meßtemperatur von 230°C

Tabelle 3: Anwendungstechnische Prüfung der Propylencopolymerisat-Zusammensetzung

	Beispiel 1
5 MFR (230°C/2,16 kg) [g/10 min]/ ISO 1133	16,7
DSC Schmelzpunkt [°C]/ ISO 3146	144
Erweichungstemperatur Vicat A [°C]/ISO 306 VST/A50	116
Wärmeformbeständigkeit HDT B [°C]/ISO 75-2 Verf. B	56
10 Zug-E-Modul [MPa]/ISO 527	481
Bruchdehnung, nominell [%]	630
spröd/zäh-Übergangstemperatur [°C]	-19
Charpy-Schlagzähigkeit (+23°C) [kJ/m²]/ISO 179-2/1eU	NB
Charpy-Schlagzähigkeit (0°C) [kJ/m²]/ISO 179-2/1eU	NB
15 Charpy-Schlagzähigkeit (-20°C) [kJ/m²]/ISO 179-2/1eU	257
Charpy-Kerbschlagzähigkeit (+23°C) [kJ/m²]/ISO 179-2/1eA.	45,0
Charpy-Kerbschlagzähigkeit (0°C) [kJ/m²]/ISO 179-2/1eA	32,5
Charpy-Kerbschlagzähigkeit (-20°C) [kJ/m²]/ISO 179-2/1eA	2,5
20 Haze (1 mm*) [%]/ ASTM D 1003	7
Weißbruch (23°C) [mm]/ Kalottenmethode	0

NB: ohne Bruch

*) Spritzgegossenen Plättchen mit einer Dicke von 1 mm.

Analytik

Die Herstellung der für die anwendungstechnischen Prüfungen erforderlichen Prüfkörper und deren Prüfung erfolgte entsprechend den in der Tabelle 3 angegebenen Normvorschriften.

Zur Ermittlung analytischer Daten an Produktfraktionen wurde das hergestellte Polymerisat mittels TREF-Fraktionierungen gemäß L. Wild, "Temperature Rising Elution Fractionation", Advanced Polym. Sci. 98, 1-47, 1990 in Xylol aufgetrennt. Fraktionen wurden bei 40, 70, 80, 90, 95, 100, 110 und 125°C eluiert und dem Propylencopolymerisat A, hergestellt in Reaktor I, beziehungsweise dem Propylencopolymerisat B, hergestellt in Reaktor II, zugeordnet. Als Propylen-Ethylen-Copolymerisat B wurden die vereinigten Fraktionen einer TREF-Fraktionierung verwendet, welche bei Temperaturen bis einschließlich 70°C eluiert werden. Als Propylen-Ethylen-Copolymerisat A wurden die vereinigten Fraktionen einer TREF-Fraktionierung verwendet, welche oberhalb 70°C eluiert wurde.

Der n-hexanlösliche Anteil wurde nach einer modifizierten FDA-Methode durch Extraktion bestimmt. Ca. 2,5 g Granulat wurden abgewogen und in 1 L n-Hexan suspendiert. Unter Rühren wurde die Suspension innerhalb von 20 –25 Minuten auf 50°C+/- 0,2°C erwärmt und für weitere 2 h bei dieser Temperatur gerührt. Die Suspension wurde über eine auf 50°C vorgewärmte Glas-
5 filternutsche abfiltriert. Ca. 350 g des Filtrats werden in einen Verdampferkolben, der zuvor 12 h über P₂O₅ in einem Exsikkator getrocknet wurde, eingewogen. Das Filtrat wurde im Rotationsverdampfer bei 60°C im Vakuum auf ca. 20 - 30 ml eingeeengt. Unter mehrfachem Spülen mit warmen Hexan wurde die Lösung quantitativ in eine 200 ml Verdampferschale überführt, die zuvor 12 Stunden im Exsikkator über P₂O₅ getrocknet und gewogen wurde. Unter Überleiten von Stick-
10 stoff wurde die Lösung auf einer Wärmeplatte bis zur Trockne eingedampft. Nach dem Eindampfen wurde die Verdampferschale 12 Stunden im Vakuum im Exsikkator über P₂O₅ und bei 200 mbar getrocknet, gewogen und der Extraktionsrückstand bestimmt. Nach der gleichen Vorgehensweise, ohne Granulatzugabe, wurde der Rückstand in reinem n-Hexan bestimmt. Unter Berücksichtigung des Rückstands in reinem n-Hexan wurde sich der Anteil an n-Hexan extrahier-
15 baren Anteilen ermittelt.

Die Bestimmung des spröde/zäh-Übergangs erfolgte mittels des Durchstoßversuchs gemäß ISO 6603-2/40/20/C/4,4. Als Geschwindigkeit mit der der Durchstoß-Kolben bewegt wird, wurde eine Geschwindigkeit von 4,4 m/s gewählt, der Durchmesser des Auflagerings betrug 40 mm, der
20 Durchmesser des Stoßrings 20 mm. Der Probenkörper wurde eingespannt. Die Probenkörpergeometrie betrug 6 cm x 6 cm bei einer Dicke von 2 mm. Zur Bestimmung der Gleitkurve wurden im Temperaturintervall von 26 °C bis –35 °C in Schritten von je 2 °C jeweils eine Messung mit dem auf die jeweilige Temperatur vortemperierten Prüfkörper durchgeführt.

Bei dem vorliegenden Beispiel wurde zur Bestimmung des spröde/zäh-Übergangs die Gesamtverformung in mm herangezogen, wobei die Gesamtverformung den Weg darstellt, den der Stoßkörper zurückgelegt hat, wenn die Kraft nach Überschreiten der Maximalkraft auf 3% dieser Maximalkraft abgefallen ist. Im Sinne dieser Erfindung ist der spröde/zäh-Übergang so definiert, dass die Temperatur als Übergangstemperatur angesehen wird, bei der er die Gesamtverformung um
30 mindestens 25 % unter der Gesamtverformung des Mittelwerts der vorhergehenden 5 Meßpunkte liegt.

Die Bestimmung der Haze-Werte erfolgte gemäß der Norm ASTM D 1003. Die Werte wurden an Proben, die 2200 ppm Millad 3988 enthielten, bestimmt. Die Probenkörper waren spritzgegosse-
35 ne Plättchen der Kantenlänge 6 x 6 cm und der Dicke 1 mm. Der Probekörper wurde bei einer Massetemperatur von 250°C und einer Werkzeugflächentemperatur von 30°C spritzgegosson. Nach einer Lagerungsdauer von 7 Tagen bei Raumtemperatur zur Nachkristallisation wurden die Probenkörper in die Klemmvorrichtung vor der Eintrittsöffnung eines Hazegard System XL 211 von Pacific Scientific eingespannt und anschließend die Messung durchgeführt. Die Prüfung er-

folgte bei Temperaturen von 23°C, wobei jeder Probenkörper einmal mittig untersucht wurde. Zur Mittelwertbildung wurden jeweils 5 Probekörper geprüft.

Die Beurteilung des Weißbruchverhaltens erfolgte nach der Kalottenmethode. Bei der Kalottenmethode wurde der Weißbruch mit Hilfe einer Fallbolzenapparatur nach DIN 53443 Teil 1 ermittelt, wobei ein Fallbolzen mit einer Masse von 250 g, einem Stoßkörper von 5 mm Durchmesser und einem Kalottenradius von 25 mm verwendet wurde. Die Fallhöhe betrug 50 cm. Als Probekörper wurde eine spritzgegossene Rundscheibe mit einem Durchmesser von 60 mm und einer Dicke von 2 mm verwendet. Der Probekörper wurde bei einer Massetemperatur von 250°C und einer Werkzeugoberflächentemperatur von 30°C spritzgegossen. Die Prüfung erfolgte bei Temperaturen von 23°C, wobei der Probekörper nur jeweils einem Stoßversuch unterworfen wurde. Dabei wurde zunächst der Probekörper auf einen Auflagering gelegt, ohne dass dieser eingespannt wurde, und anschließend wurde der Fallbolzen ausgelöst. Zur Mittelwertbildung wurden jeweils 5 Probenkörper geprüft. Der Durchmesser der sichtbaren Weißbruchmarkierung ist in mm angegeben und wurde dadurch ermittelt, dass man diesen auf der dem Stoß abgewandten Seite der Rundscheibe in Fließrichtung und senkrecht dazu maß und aus beiden Werten den Mittelwert bestimmte.

Der C₂-Gehalt der Propylen-Ethylen-Copolymerisate wurde mittels IR-Spektroskopie bestimmt.

Der Aufbau des Propylen-Ethylen-Copolymerisats B wurde mittels ¹³C-NMR-Spektroskopie bestimmt.

Der E-Modul wurde nach ISO 527-2:1993 gemessen. Der Probenkörper, vom Typ 1, mit einer Gesamtlänge von 150 mm und einer Parallelstrecke von 80 mm wurde bei einer Massetemperatur von 250 °C und einer Werkzeugoberflächentemperatur von 30 °C spritzgegossen. Zur Nachkristallisation wurde der Prüfkörper 7 Tage unter Normklimaverhältnissen 23°C/50 % Luftfeuchte gelagert. Zur Prüfung wurde die Prüfanlage der Firma Zwick-Roell der Type Z022 eingesetzt. Das Wegmeßsystem bei der Bestimmung des E-Modul arbeitete mit einer Auflösung von 1 µm. Die Prüfgeschwindigkeit bei der Bestimmung des E-Modul betrug 1 mm/min, ansonsten 50 mm/min. Die Dehngrenze der Bestimmung des E-Modul lag im Bereich von 0,05 % - 0,25 %.

Die Bestimmung des Schmelzpunktes erfolgte mittels DSC (Differential Scanning Calorimetry). Die Messung nach ISO-Norm 3146 mit einem ersten Aufheizen mit einer Aufheizrate von 20°C pro Minute bis 200°C, einer dynamische Kristallisation mit einer Kühlrate von 20°C pro Minute bis 25°C und einem zweiten Aufheizen mit einer Aufheizrate von 20°C pro Minute wiederum bis 200°C ermittelt. Der Schmelzpunkt ist dann die Temperatur, bei der die beim zweiten Aufheizen gemessene Kurve der Enthalpie gegen die Temperatur das Maximum aufweist.

Die Bestimmung der Molmasse M_n sowie der Molmassenverteilung M_w/M_n erfolgte durch Gelpermeationschromatographie. (GPC) bei 145°C in 1,2,4-Trichlorbenzol durchgeführt, wobei eine GPC-Apparatur 150C der Fa. Waters verwendet wurde. Die Auswertung der Daten erfolgte mit der Software Win-GPC der Fa. HS-Entwicklungsgesellschaft für wissenschaftliche Hard- und Software mbH, Ober-Hilbersheim. Die Kalibrierung der Säulen erfolgte mittels Polypropylenstandards mit Molmassen von 100 bis 10^7 g/mol.

Die Bestimmung der Grenzviskosität, die den Grenzwert der Viskositätszahl bei Extrapolation der Polymerkonzentration auf Null angibt, erfolgte in Decalin bei 135°C gemäß ISO 1628.

Die Bestimmung der Scherviskositäten erfolgte in Anlehnung an ISO 6721-10 (Gerät RDS mit Platte/Platte Geometrie, Durchm. 25 mm, Amplitude 0,05 - 0,5, Vorheizzeit 10-12 min, $T = 200 - 230^\circ\text{C}$). Das Verhältnis der Scherviskosität von Propylencopolymerisat B zu Propylenpolymerisat A wurde bei einer Scherrate von 100s^{-1} bestimmt. Die Meßtemperatur betrug 220 - 230 °C.

Zur Bestimmung der Glasübergangstemperatur mittels DMTA nach ISO 6721-7 wurde aus einem Schmelzpressling, 210 °C, 7 min bei 30 bar, Abkühlrate nach Abschluss des Pressvorgangs 15 K/min, ein Prüfkörper mit den Maßen 10 mm x 60 mm und einer Dicke von 1 mm ausgestanzt. Dieser Probenkörper wurde in das Gerät eingespannt und die Messung begann bei einer Temperatur von -100 °C. Die Aufheizrate betrug 2,5 K/min, die Messfrequenz 1 Hz.

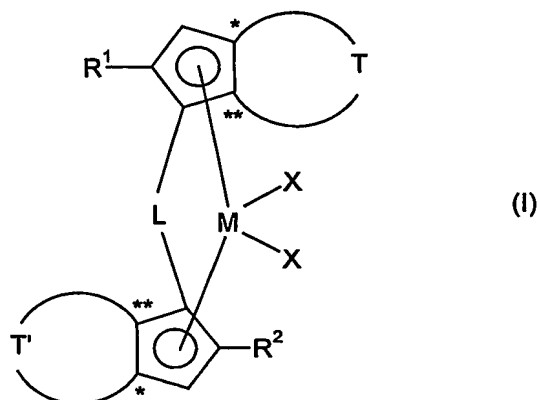
Patentansprüche

1. Propylencopolymerisat-Zusammensetzung, enthaltend

- 5 A) ein Propylencopolymerisat mit von 1 bis 20 Gew.-% von Propylen verschiedenen Olefinen und
- B) mindestens ein Propylencopolymerisat mit 5 bis 98 Gew.-% von Propylen verschiedenen Olefinen,

10 wobei die Propylencopolymerisat-Zusammensetzung durch eine zwei- oder mehrstufige Polymerisation mit einem Katalysatorsystem auf Basis von Metallocenverbindungen erhältlich ist.

- 15 2. Propylencopolymerisat-Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei das Katalysatorsystem mindestens eine Metallocenverbindung der allgemeinen Formel (I) umfaßt,



30 worin

 M Zirkonium, Hafnium oder Titan ist,

 X gleich oder verschieden ist und unabhängig voneinander Wasserstoff oder Halogen ist oder eine Gruppe $-R$, $-OR$, $-OSO_2CF_3$, $-OCOR$, $-SR$, $-NR_2$ oder $-PR_2$ bedeutet, wobei R für lineares oder verzweigtes C_1 - C_{20} -Alkyl, C_3 - C_{20} -Cycloalkyl, das gegebenenfalls mit einem oder mehreren C_1 - C_{10} -Alkylresten substituiert sein kann, C_6 - C_{20} -Aryl, C_7 - C_{20} -Alkylaryl oder C_7 - C_{20} -Arylalkyl steht und gegebenenfalls ein oder mehrere Heteroatome der Gruppen 13 - 17 des Periodensystems der

Elemente oder eine oder mehrere ungesättigte Bindungen enthalten kann, wobei die beiden Reste X auch miteinander verbunden sein können,

5 L eine zweibindige verbrückende Gruppe ausgewählt aus der Gruppe umfassend C_1 - C_{20} -Alkyliden-, C_3 - C_{20} -Cycloalkyliden-, C_6 - C_{20} -Aryliden-, C_7 - C_{20} -Alkylaryliden- und C_7 - C_{20} -Arylalkylidenreste, die gegebenenfalls Heteroatome der Gruppen 13 - 17 des Periodensystems der Elemente enthalten können, oder eine Silyliden-
gruppe mit bis zu 5 Siliciumatomen wie $-SiMe_2-$ oder $-SiPh_2-$ ist,

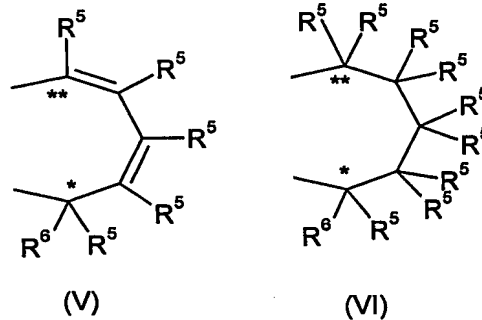
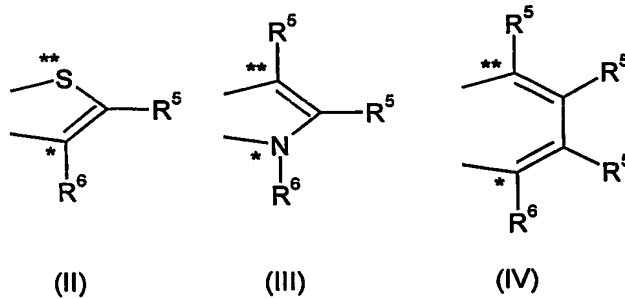
10 R¹ für lineares oder verzweigtes C_1 - C_{20} -Alkyl, C_3 - C_{20} -Cycloalkyl, das gegebenenfalls mit einem oder mehreren C_1 - C_{10} -Alkylresten substituiert sein kann, C_6 - C_{20} -Aryl, C_7 - C_{20} -Alkylaryl oder C_7 - C_{20} -Arylalkyl steht und gegebenenfalls ein oder mehrere Heteroatome der Gruppen 13 - 17 des Periodensystems der Elemente oder eine oder mehrere ungesättigte Bindungen enthalten kann,
15 wobei R¹ bevorzugt eine in der α -Position unverzweigte lineare oder verzweigte C_1 - C_{10} -Alkylgruppe und insbesondere ein lineare C_1 - C_4 -Alkylgruppe wie Methyl, Ethyl, n-Propyl oder n-Butyl ist,

20 R² eine Gruppe der Formel $-C(R^3)_2R^4$ darstellt, in der

25 R³ gleich oder verschieden ist und unabhängig voneinander für lineares oder verzweigtes C_1 - C_{20} -Alkyl, C_3 - C_{20} -Cycloalkyl, das gegebenenfalls mit einem oder mehreren C_1 - C_{10} -Alkylresten substituiert sein kann, C_6 - C_{20} -Aryl, C_7 - C_{20} -Alkylaryl oder C_7 - C_{20} -Arylalkyl steht und gegebenenfalls ein oder mehrere Heteroatome der Gruppen 13 - 17 des Periodensystems der Elemente oder eine oder mehrere ungesättigte Bindungen enthalten kann, steht oder sich zwei Reste R³ unter Bildung eines gesättigten oder ungesättigten C_3 - C_{20} -Rings verbinden können,

30 R⁴ Wasserstoff ist oder für lineares oder verzweigtes C_1 - C_{20} -Alkyl, C_3 - C_{20} -Cycloalkyl, das gegebenenfalls mit einem oder mehreren C_1 - C_{10} -Alkylresten substituiert sein kann, C_6 - C_{20} -Aryl, C_7 - C_{20} -Alkylaryl oder C_7 - C_{20} -Arylalkyl steht und gegebenenfalls ein oder mehrere Heteroatome der Gruppen 13 - 17 des Periodensystems der Elemente oder eine oder mehrere ungesättigte Bindungen enthalten kann,

35 T und T' zweibindige Gruppen der allgemeinen Formeln (II), (III), (IV), (V) oder (VI) sind,



worin

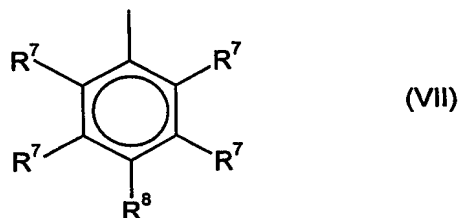
die mit den Symbolen * und ** bezeichneten Atome jeweils mit den Atomen der Verbindung der Formel (I) verbunden sind, die mit dem selben Symbol gekennzeichnet sind, und

R^5 gleich oder verschieden ist und unabhängig voneinander Wasserstoff oder Halogen ist oder für lineares oder verzweigtes C_1 - C_{20} -Alkyl, C_3 - C_{20} -Cycloalkyl, das gegebenenfalls mit einem oder mehreren C_1 - C_{10} -Alkylresten substituiert sein kann, C_6 - C_{20} -Aryl, C_7 - C_{20} -Alkylaryl oder C_7 - C_{20} -Arylalkyl steht und gegebenenfalls ein oder mehrere Heteroatome der Gruppen 13 - 17 des Periodensystems der Elemente oder eine oder mehrere ungesättigte Bindungen enthalten kann,

R^6 gleich oder verschieden ist und unabhängig voneinander Halogen ist oder für lineares oder verzweigtes C_1 - C_{20} -Alkyl, C_3 - C_{20} -Cycloalkyl, das gegebenenfalls mit einem oder mehreren C_1 - C_{10} -Alkylresten substituiert sein kann, C_6 - C_{20} -Aryl, C_7 - C_{20} -Alkylaryl oder C_7 - C_{20} -Arylalkyl steht und gegebenenfalls ein oder mehrere Heteroatome der Gruppen 13 - 17 des Periodensystems der Elemente oder eine oder mehrere ungesättigte Bindungen enthalten kann.

3. Propylencopolymerisat-Zusammensetzung nach Anspruch 2, wobei

R^6 eine Arylgruppe der allgemeinen Formel (VII) ist,



10 worin

15 R^7 gleich oder verschieden ist und unabhängig voneinander Wasserstoff oder Halogen ist oder für lineares oder verzweigtes C_1 - C_{20} -Alkyl, C_3 - C_{20} -Cycloalkyl, das gegebenenfalls mit einem oder mehreren C_1 - C_{10} -Alkylresten substituiert sein kann, C_6 - C_{20} -Aryl, C_7 - C_{20} -Alkylaryl oder C_7 - C_{20} -Arylalkyl steht und gegebenenfalls ein oder mehrere Heteroatome der Gruppen 13 - 17 des Periodensystems der Elemente oder eine oder mehrere ungesättigte Bindungen enthalten kann, oder sich zwei Reste R^7 unter Bildung eines gesättigten oder ungesättigten C_3 - C_{20} -Rings verbinden können,

20 R^8 Wasserstoff oder Halogen ist oder für lineares oder verzweigtes C_1 - C_{20} -Alkyl, C_3 - C_{20} -Cycloalkyl, das gegebenenfalls mit einem oder mehreren C_1 - C_{10} -Alkylresten substituiert sein kann, C_6 - C_{20} -Aryl, C_7 - C_{20} -Alkylaryl oder C_7 - C_{20} -Arylalkyl steht und gegebenenfalls ein oder mehrere Heteroatome der Gruppen 13 - 17 des Periodensystems der Elemente oder eine oder mehrere ungesättigte Bindungen enthalten kann.

25 4. Propylencopolymerisat-Zusammensetzung nach Anspruch 3, wobei

30 R^8 eine verzweigte Alkylgruppe der Formel $-C(R^9)_3$ ist, in der

R^9 gleich oder verschieden ist und unabhängig voneinander eine lineare oder verzweigte C_1 - C_6 -Alkylgruppe ist oder sich zwei oder drei Reste R^9 unter Bildung eines oder mehrerer Ringsysteme verbinden.

35 5. Propylencopolymerisat-Zusammensetzung nach den Ansprüchen 1 bis 4, wobei

R^1 in der α -Position unverzweigt ist

6. Propylencopolymerisat-Zusammensetzung nach den Ansprüchen 1 bis 5, wobei das von Propylen verschiedene Olefin ausschließlich Ethylen ist.
- 5 7. Propylencopolymerisat-Zusammensetzung nach den Ansprüchen 1 bis 6, wobei das Gewichtsverhältnis von Propylencopolymerisat A zu Propylencopolymerisat B im Bereich von 90 : 10 bis 80 : 20 liegt.
- 10 8. Propylencopolymerisat-Zusammensetzung nach den Ansprüchen 1 bis 7, enthaltend von 0,1 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Propylencopolymerisat-Zusammensetzung, eines Nukleierungsmittels.
- 15 9. Propylencopolymerisat-Zusammensetzung nach den Ansprüchen 1 bis 8, wobei die Glasübergangstemperatur des Propylencopolymerisats B, bestimmt mittels DMTA (Dynamisch-mechanisch-thermische Analyse), im Bereich von -20°C bis -40°C liegt.
- 20 10. Propylencopolymerisat-Zusammensetzung nach den Ansprüchen 1 bis 9, wobei die Molmassenverteilung M_w/M_n im Bereich von 1,5 bis 3,5 liegt.
- 25 11. Propylencopolymerisat-Zusammensetzung, enthaltend
- A) ein Propylencopolymerisat mit von 1 bis 20 Gew.-% von Propylen verschiedenen Olefinen und
- B) mindestens ein Propylencopolymerisat mit 5 bis 98 Gew.-% von Propylen verschiedenen Olefinen,
- wobei das Propylencopolymerisat A und das Propylencopolymerisat B phasensepariert vorliegen und der n-hexanlösliche Anteil $\leq 2,6$ Gew.-% ist.
- 30 12. Propylencopolymerisat-Zusammensetzung, enthaltend
- A) ein Propylencopolymerisat mit von 1 bis 20 Gew.-% von Propylen verschiedenen Olefinen und
- 35 B) mindestens ein Propylencopolymerisat mit 5 bis 98 Gew.-% von Propylen verschiedenen Olefinen,
- wobei das Propylencopolymerisat A und das Propylencopolymerisat B phasensepariert vorliegen und
- 40

die Propylencopolymerisat-Zusammensetzung einen Haze-Wert von $\leq 30\%$ aufweist und der Zug-E-Modul im Bereich von 100 bis 1500 MPa liegt.

13. Verfahren zur Herstellung von Propylencopolymerisat-Zusammensetzungen nach den Ansprüchen 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man eine zweistufige Polymerisation durchführt und ein Katalysatorsystem auf Basis von Metallocenverbindungen einsetzt.
14. Verwendung der Propylencopolymerisat-Zusammensetzungen nach den Ansprüchen 1 bis 12 zur Herstellung von Fasern, Folien oder Formkörpern.
15. Fasern, Folien oder Formkörper, enthaltend eine Propylencopolymerisat-Zusammensetzung nach den Ansprüchen 1 bis 12, vorzugsweise als wesentliche Komponente.

Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft Propylencopolymerisat-Zusammensetzung, enthaltend

- 5 A) ein Propylencopolymerisat mit von 1 bis 20 Gew.-% von Propylen verschiedenen Olefinen
und
- B) mindestens ein Propylencopolymerisat mit 5 bis 98 Gew.-% von Propylen verschiedenen
Olefinen,

10

wobei die Propylencopolymerisat-Zusammensetzung durch eine zwei- oder mehrstufige Polymerisation mit einem Katalysatorsystem auf Basis von Metallocenverbindungen erhältlich ist.

15

20

25

30

35

40

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☐ FADED TEXT OR DRAWING

☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.